

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C01B 33/44, C04B 14/20, C08K 9/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44669</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. August 2000 (03.08.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/00480 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Januar 2000 (22.01.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 160/99                      28. Januar 1999 (28.01.99)                      CH  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> VANTICO AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ZILG, Carsten [DE/DE]; Schuppenhoernlestrasse 48, D-79868 Feldberg-Falkau (DE). MÜLHAUPT, Rolf [DE/DE]; Ferdinand-Kopf-Strasse 9, D-79117 Freiburg (DE). FINTER, Jürgen [DE/DE]; Erwinstrasse 64, D-79102 Freiburg (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> VANTICO AG; Patents/Scientific Information, Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> MELAMINE-MODIFIED PHYLLOSILICATES  <b>(54) Bezeichnung:</b> MELAMIN-MODIFIZIERTE SCHICHTSILIKATE  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to organophilic phyllosilicates which are produced by treating a natural or synthetic phyllosilicate or a mixture of such silicates with a salt of a cyclic, optionally quaternary, melamine compound or a mixture of such salts. The invention also relates to polymer systems, especially thermoplastic polymers, duroplastic polymer systems, preferably epoxy resins, polyurethanes and caoutchoucs which contain the inventive organophilic phyllosilicates and moldable molding and extrusion materials and finished molded parts in the form of composite materials, especially in the form of nano composite materials.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Organophile Schichtsilikate, welche durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikats oder einem Gemisch solcher Silikate, mit einem Salz einer, gegebenenfalls quaternären, cyclischen Melaminverbindung oder einem Gemisch solcher Salze, hergestellt wurden; polymere Systeme, insbesondere thermoplastische Polymere, duroplastische Polymersysteme, vorzugsweise Epoxidharze, Polyurethane und Kautschuke, welche erfindungsgemässe organophile Schichtsilikate enthalten sowie verformbare Formmassen und gefertigte Formteile in Form von Verbundwerkstoffen, insbesondere in Form von Nano-Verbundwerkstoffen.		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Melamin-modifizierte Schichtsilikate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organophile Schichtsilikate, deren Herstellung sowie deren Verwendung in verformbaren Formmassen und in gefertigten Formteilen bzw. Verbundwerkstoffen, insbesondere in Nano-Verbundwerkstoffen (Nanocomposites), welche vorzugsweise die erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate in exfolierter Form enthalten.

Es ist bekannt, organophile Schichtsilikate, welche beispielsweise mittels Ionenaustausch hergestellt wurden, als Füllmaterialien für thermoplastische Werkstoffe sowie für Duroplaste zu verwenden, wobei Nanocomposite erhalten werden. Bei Verwendung von geeigneten organophilen Schichtsilikaten als Füllmaterialien werden die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der derart hergestellten Formteile erheblich verbessert. Von besonderem Interesse ist die Erhöhung der Steifigkeit bei mindestens gleichbleibender Zähigkeit. Besonders gute Eigenschaften zeigen Nanocomposite, welche das Schichtsilikat in exfolierter Form enthalten.

Aus der DE-A-38 10 006 ist es bekannt, Schichtsilikate mit einem, gegebenenfalls quaternären, Ammoniumsalz eines primären, sekundären oder tertiären linearen organischen Amins in Gegenwart eines Dispersionsmediums zu behandeln. Dabei findet ein Ionenaustausch bzw. Kationenaustausch statt, wobei das Kation des Ammoniumsalzes in den Zwischenschichtraum des Schichtsilikats eingelagert wird. Derart veränderte Schichtsilikate werden, infolge des organischen Restes des aufgenommenen Amins, organophil. Enthält dieser organische Rest funktionelle Gruppen, so ist das organophile Schichtsilikat in der Lage, mit einem geeigneten Monomeren oder Polymeren eine chemische Bindung einzugehen. Die Verwendung von den in der DE-A-38 10 006 genannten linearen Aminen hat aber den Nachteil, dass sich diese bei den für die Verarbeitung von Thermoplasten üblicherweise verwendeten hohen Temperaturen von bis zu 300°C thermisch zersetzen und das Produkt verfärben können. Die Bildung von Zersetzungsprodukten kann zu Emissionen und zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Schlagzähigkeit, verursachen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass organophile Schichtsilikate, welche durch Behandlung von Schichtsilikaten, d.h. mittels Kationenaustausch mit Salzen von,

gegebenenfalls quaternären, Melaminverbindung hergestellt wurden, eine höhere Temperaturstabilität bei der Verarbeitung kombiniert mit ausgezeichneter Dispergierwirkung und Grenzflächenadhäsion zeigen. In Duromeren ist ein erhöhter Zusatz der erfindungsgemässen organophilen Dreischichtsilikate als sonst üblich möglich ohne durch Viskositäts erhöhungen die Verarbeitung zu beeinflussen. Enthalten die verwendeten cyclischen Melamine reaktive Gruppen, so können die damit hergestellten und als Füllmittel verwendeten organophilen Schichtsilikate durch Pfropfung kovalent mit der Matrix verknüpft werden. Melaminiumionen, welche sich beispielsweise direkt vom Melamin oder von der Aminopropionsäure sowie der 12-Aminododecansäure ableiten, zeichnen sich durch überraschend gute Schichtseparation aus, kombiniert mit ausgezeichneter Adhäsion zu einer Vielzahl von Polymeren und Füllstoffen. Im Gegensatz zum Stand der Technik (Giannelis) erwies es sich als überraschend, dass die erfindungsgemässen Melaminiumsalze mit langen und gegebenenfalls substituierten Alkylresten trotz hoher sterischer Raumfüllung effizient Kationen innerhalb der Zwischenschichträume der Schichtsilikate austauschen. Weiterhin überraschend ist, daß die erfindungsgemässen organophilen Dreischichtsilikate nicht nur hervorragende Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind, sondern auch als Flammenschutzmittel wirken, wobei der Nachteil erhöhter Wasseraufnahme bei Melamin-Composites hier nicht auftritt.

Die vorliegende Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung organophile Schichtsilikate, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass diese durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikats oder eines Gemisches solcher Silikate, mit einem Salz einer, gegebenenfalls quaternären, cyclischen Melaminverbindung oder einem Gemisch solcher Salze, hergestellt wurden.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren die Herstellung der erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate sowie deren Verwendung in verformbaren Formmassen und in gefertigten Formteilen bzw. Verbundwerkstoffen, insbesondere in der Herstellung von Nano-Verbundwerkstoffen (Nanocomposite), welche vorzugsweise die erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate in exfolierter Form enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren verformbare Formmassen und gefertigte Formteile in Form von Verbundwerkstoffen, insbesondere in Form von Nano-

Verbundwerkstoffen (Nanocomposite), welche die erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate, vorzugsweise in exfolierter Form, enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren die Verwendung der erfindungsgemässen verformbaren Formmassen für die Herstellung von Lacken, Klebstoffen, Giessharzen, Beschichtungen, Flammschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Verstärkungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft im weiteren Lacke, Klebstoffe, Giessharze, Beschichtungen, Flammschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Verstärkungsmittel, welche ein erfindungsgemässes organophiles Schichtsilikat enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der Melaminverbindungen der im weiteren gegebenen Formel (I) zur Herstellung von organophilen Schichtsilikaten.

Als Schichtsilikate für die Herstellung von organophilen Schichtsilikaten kommen vor allem natürliche oder synthetische Smectit-Tonmineralien in Frage, insbesondere Montmorillonit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Hectorit, Sauconit und Stevensit, sowie auch Bentonit, Vermiculit und Halloysit. Bevorzugt sind Montmorillonit und Hectorit. Insbesondere sind solche Schichtsilikate bevorzugt, deren Schichten einen Schichtabstand von etwa 0.7nm - 1.2nm (Nanometer) aufweisen und in der Form der erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikaten einen Schichtabstand von mindestens 1.2nm aufweisen. Vorzugsweise besitzen die verwendeten Schichtsilikate eine Kationenaustauschkapazität im Bereich von 50-200 meq/100g (Milliäquivalent pro 100 Gramm). Solche verwendbaren Schichtsilikate sind beispielsweise in A.D. Wilson, H.T. Posser, Developments in Ionic Polymers, London, Applied Science Publishers, Chapter 2, 1986 beschrieben. Synthetische Schichtsilikate werden beispielsweise durch Umsetzung von natürlichen Schichtsilikaten mit Natriumhexafluorosilikat erhalten. Synthetische Schichtsilikate sind beispielsweise kommerziell erhältlich bei der Firma CO-OP Chemical Company, Ltd., Tokyo, Japan und sind auch von dieser Firma beschrieben worden.

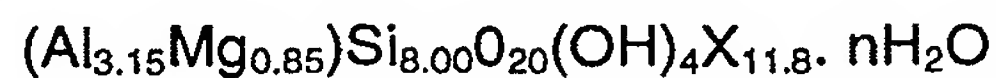
Das Schichtsilikat Montmorillonit beispielsweise entspricht im allgemeinen der Formel:



wobei ein Teil des Aluminiums gegen Magnesium ausgetauscht sein kann. Die Zusammensetzung variiert je nach der Lagerstätte des Silikats. Eine bevorzugte

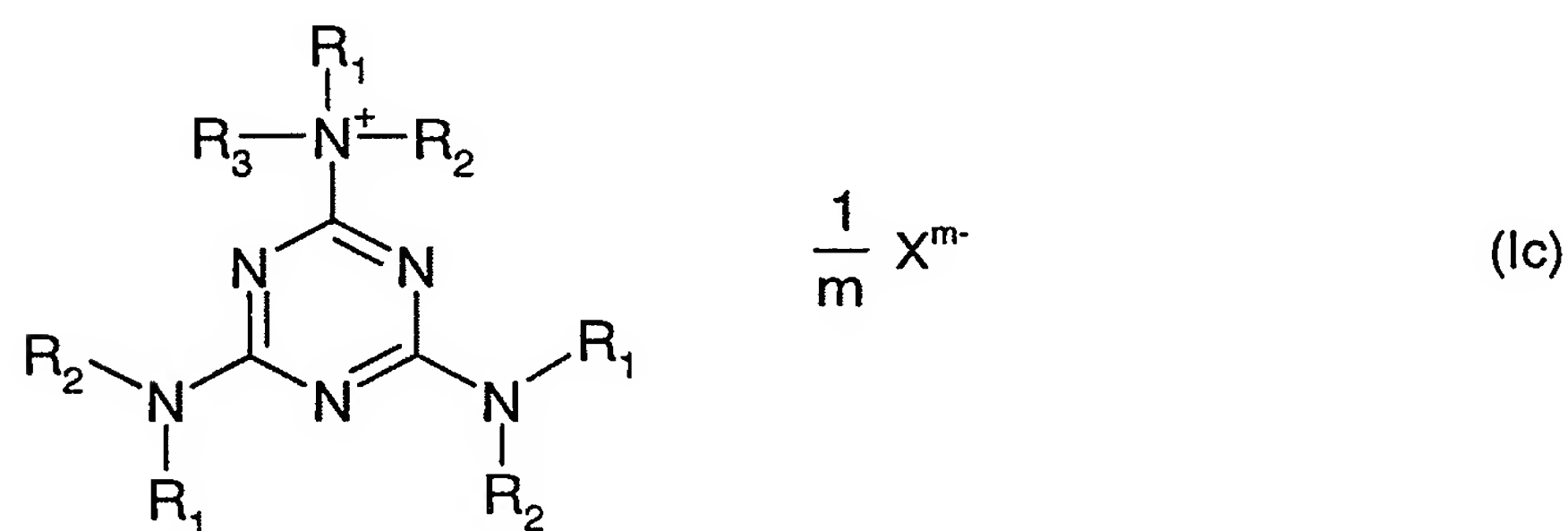
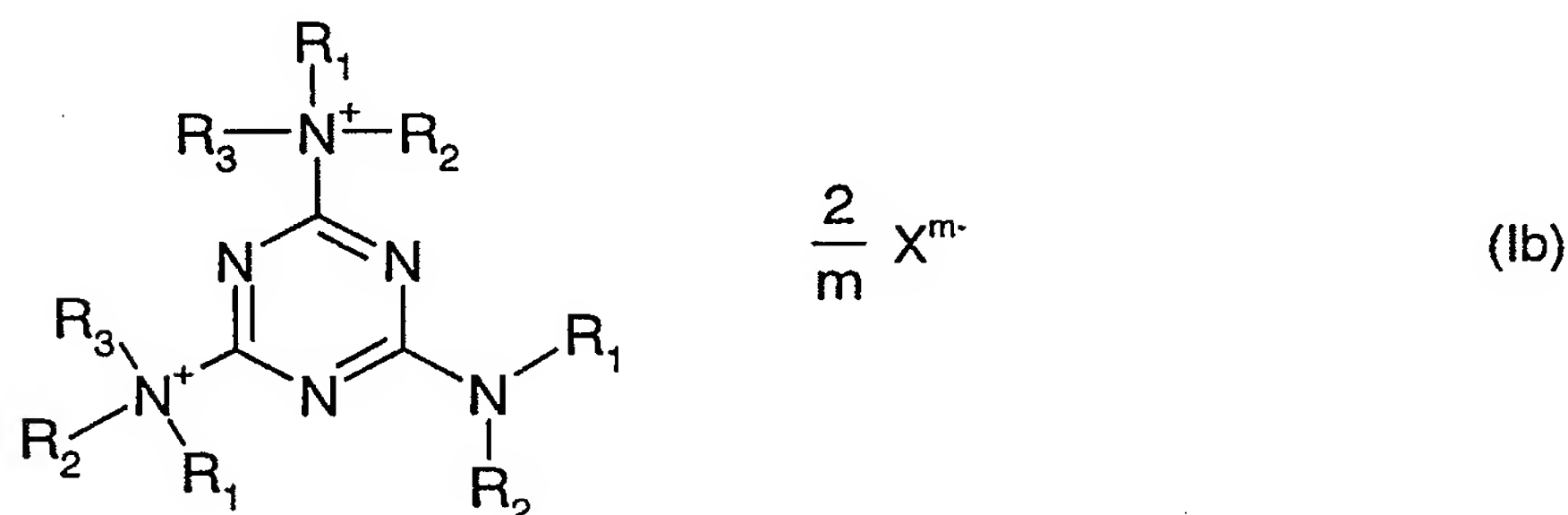
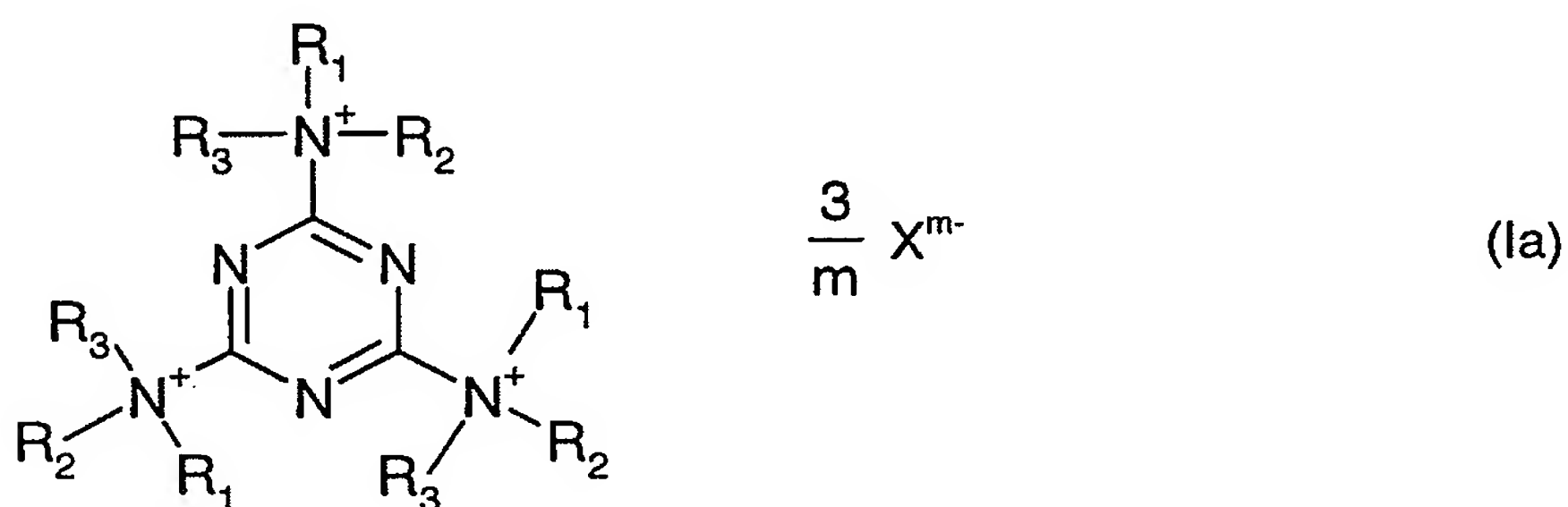


Zusammensetzung des Schichtsilikats entspricht der Formel:



worin X ein austauschbares Kation, in der Regel Natrium oder Kalium, bedeutet. Die angegebenen Hydroxylgruppen sind beispielsweise gegen Fluoridonen austauschbar. Durch Austausch von Hydroxylgruppen gegen Fluoridonen erhält man beispielsweise die synthetischen Schichtsilikate.

Bevorzugt sind organophile Schichtsilikate, welche unter Verwendung einer cyclischen Melaminverbindung der Formel (Ia), (Ib), (Ic) :



oder einem Gemisch solcher Verbindungen hergestellt wurden, worin R<sub>1</sub> einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1-20 C-Atomen, welcher eine oder mehrere ungesättigte Bindungen und/oder eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten kann;

$R_2$  Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1-20 C-Atomen, welcher eine oder mehrere ungesättigte Bindungen und/oder eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten und gegebenenfalls durch eine oder mehrere -NH-Gruppen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist;

$R_3$  Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1-8 C-Atomen, welcher eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann;

und

$X^{m-}$  gleiche oder verschiedene, beliebige Anionen der Ladung  $[m-]$ , wobei  $m$  vorzugsweise für 1 oder 2 steht, z.B.:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3SO_4^-$ ,  $C_6H_5SO_4^-$ ,  $(HCOO)^-$ , oder  $(CH_3COO)^-$ , bedeuten.

Vorzugsweise bedeuten:

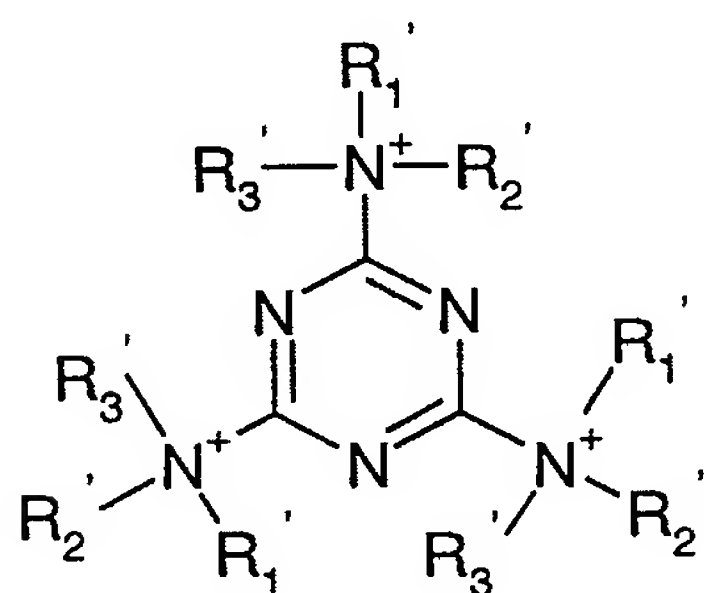
$R_1$  den Alkylrest einer gesättigten oder den Alkenylrest einer ungesättigten Fettsäure, Hydroxyfettsäure oder einer Aminocarbonsäure mit 8-20 C-Atomen, vorzugsweise mit 12-20 C-Atomen, vorzugsweise mit 14-18 C-Atomen, oder  $(C_2-C_8)$ Alkyl, welches gegebenenfalls mit einer Carboxylgruppe oder einer  $(C_1-C_3)$ Alkoxycarbonylgruppe substituiert ist,

$R_2$  Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest mit 1-8 C-Atomen, welcher eine ungesättigte Bindung enthalten und mit einer Carboxylgruppe oder einer  $(C_1-C_{20})$ Alkoxycarbonylgruppe oder einer Cyclohexylcarbonylgruppe oder einer Phenylcarboxylgruppe substituiert sein kann, und gegebenenfalls durch -NH- oder durch Sauerstoff unterbrochen ist,

$R_3$  Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ Alkyl;

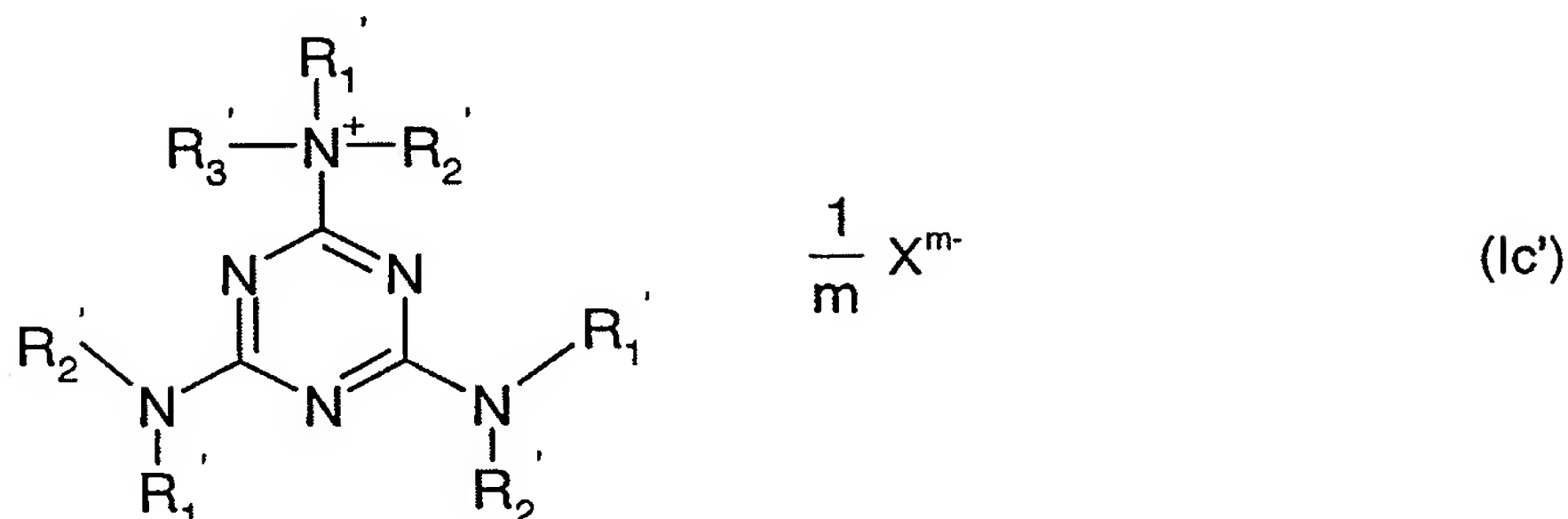
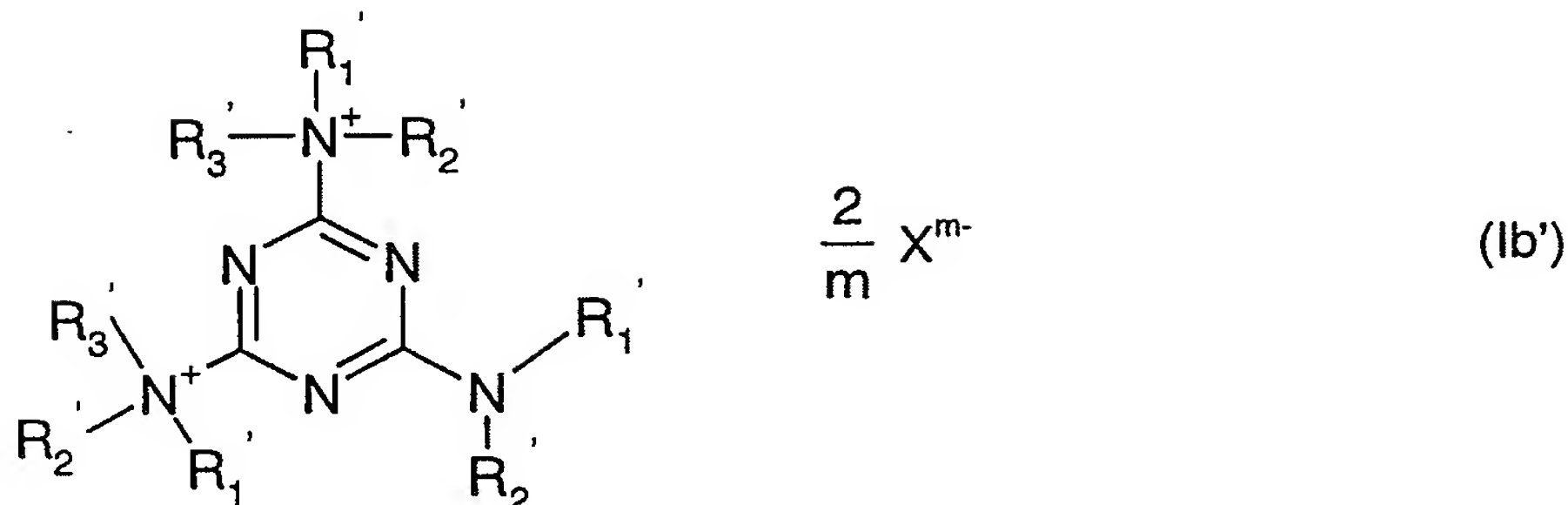
$X^{m-}$  gleiche oder verschiedene, beliebige Anionen der Ladung  $[m-]$ , wobei  $m$  vorzugsweise für 1 oder 2 steht, z.B.:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3SO_4^-$ ,  $C_6H_5SO_4^-$ ,  $(HCOO)^-$ , oder  $(CH_3COO)^-$ .

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (Ia'), (Ib') oder (Ic'):



$\frac{3}{m} X^{m-}$

(Ia')



worin

$R_1'$  den Alkenylrest der 12-Hydroxyölsäure oder den Alkylrest der Aminocapronsäure (3-Aminopropiononsäure) sowie der 12-Aminododecansäure,

$R_2'$  Wasserstoff, oder einen aliphatischen Rest mit 1-4 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mit einer ( $C_1$ - $C_{20}$ )Alkoxy-carbonylgruppe substituiert ist;

$R_3'$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

und

$X^{m-}$  gleiche oder verschiedene, beliebige Anionen der Ladung  $[m-]$ , wobei  $m$  vorzugsweise für 1 oder 2 steht, z.B.:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3SO_4^-$ ,  $C_6H_5SO_4^-$ ,  $(HCOO)^-$ , oder  $(CH_3COO)^-$ , bedeuten.

Für die Herstellung der cyclischen Melaminverbindungen der Formel (I), welche jeweils in Salzform vorliegen, geht man so vor, dass man vorgängig die cyclische Melaminverbindung herstellt und diese dann in die Salzform umwandelt oder quaterniert. Die Methoden der Herstellung cyclischer Melaminverbindungen sind an sich bekannt und können auch für die Herstellung der cyclischen Melaminverbindung, welche als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemässen Salze bzw. der quaternierten cyclischen Melaminverbindungen gebraucht werden, angewendet werden.



Für die Herstellung der erfindungsgemässen Salze bzw. der erfindungsgemässen quaternierten cyclischen Amidinverbindungen verwendet man an sich bekannte analoge Verfahren, wie solche, die für die Salzbildung bzw. Quaternierung von Aminen beschrieben sind.

Für die Herstellung der erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate geht man so vor, dass man die Melaminverbindung mit Säure, beispielsweise mit Salzsäure, in Wasser, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur im Bereich von etwa 60°C bis 90°C, unter Rühren in das entsprechende Salz umwandelt, das Schichtsilikat unter Rühren zugibt und dispergiert. Nach genügendem Rühren bei der angegebenen Temperatur filtriert man das erhaltene organophile Schichtsilikat ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet.

In der weiteren Verarbeitung werden die erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate in eine geeignete Polymermatrix eingearbeitet. Geeignete Polymere, welche als Matrix verwendet werden können, sind an sich bekannt. Für die Einarbeitung bevorzugt sind thermoplastische Polymere und duroplastische Polymersysteme sowie Kautschuke.

Thermoplastische Polymere sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyolefine wie Polyäthylen, Polypropylen, Polybutylen oder Polyisobutylen, Vinylpolymere, wie Poly(vinylacetate), Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylchloride, Polystyrole, Polyacrylnitrile, Polyacetale, thermoplastische Polyamide, thermoplastische Polyester, thermoplastische Polyurethane, Polycarbonate, Polysulfone, Poly(alkylenterephthalate), Polyaryläther, Alkylen/Vinylester-Copolymere, wie Äthylen-Vinylacetat Copolymere, Styrol/Acrylnitril Copolymere und deren Mischungen. Bevorzugt sind thermoplastische Polyester und thermoplastische Polyurethane, insbesondere Polyurethane. Thermoplaste und Kautschuke können auch im Gemisch vorliegen. Diese Polymere können Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Füllstoffe (z.B. Quarzmehl, Wollastonit, Kreide), Gleitmittel, Formtrennmittel, Plastifizierungsmittel, Schäumungsmittel, Stabilisatoren, Fliessmittel, Farbstoffe, Pigmente und deren Mischungen.

Kautschuke sind beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Butadiencopolymere mit Styrol und Acrylnitril, Styrolcopolymere mit Acrylnitril, Butadien und Acrylat und/oder Methacrylaten. Solche Kautschuksysteme sind an sich bekannt und in Ullmanns Encyclopaedie der

Technischen Chemie, Band 13, Seiten 581 ff, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, New York, 1977 beschrieben.

Duroplastische Polymersysteme können in Form von Polykondensaten oder Polyaddukten verwendet werden. Duroplastische Kunststoffe in Form von Polykondensaten sind beispielsweise härtbare Phenol/Formaldehyd Kunststoffe (PF-Giessharze), härtbare Bisphenolharze, härtbare Harnstoff/Formaldehyd-Kunststoffe (UF-Formmassen), Polyimide (PI), BMI-Formmassen und Polybenzimidazole (PBI). Duroplastische Kunststoffe in Form von Polyaddukten sind beispielsweise Epoxidharze (EP), Formmassen aus ungesättigten Polyesterharzen (UP-Formmassen), DAP-Harze (Polydiallylphthalat), MF-Formmassen, z.B. härtbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmassen, oder vernetzte Polyurethane (PUR). Bevorzugt sind Epoxidharze und Polyurethane.

Bevorzugt sind duroplastische härtbare Gemische, enthaltend (a) ein Epoxidharz mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül sowie deren Addukte mit langkettigen Carbonsäuren und (b) mindestens einen geeigneten Härter, rein oder in Mischung mit Alkenylsuccinaten. Als Epoxidharze, die in den härtbaren Gemischen eingesetzt werden können, eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw.  $\beta$ -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässigerweise in Gegenwart von Basen. Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und Epichlorhydrin oder  $\beta$ -Methylepichlorhydrin unter

alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessende Alkalibehandlung. Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, wie von Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Sie leiten sich aber auch beispielsweise von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, ab oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan. Die Glycidylether können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie von Novolacken, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol oder durch Kondensation mit Bisphenolen, wie solche der oben genannten Art.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan. Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis-2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ethan, oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

VI) Mischungen obiger Epoxidharze mit epoxidierten Ölen, beispielsweise epoxidiertem Sojabohnenöl

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidylderivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidylloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidylloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)propan.

Bevorzugt verwendet man in den erfindungsgemässen härtbaren Gemischen als Epoxidharz einen flüssigen oder viskosen Polyglycidylether oder -ester, insbesondere einen flüssigen oder viskosen Bisphenoldiglycidylether.

Die oben genannten Epoxidverbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Es können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden. Alle üblichen Härter für Epoxide können eingesetzt werden, wie zum Beispiel Amine, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Phenole. Weiterhin können auch katalytische Härter eingesetzt werden, wie beispielsweise Imidazole. Solche Härter sind zum Beispiel in H.Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill Book Company, 1982, beschreiben. Die Menge des eingesetzten Härtungsmittels richtet sich nach der chemischen Natur des Härtungsmittels und nach den gewünschten Eigenschaften der härtbaren Mischung und des gehärteten Produkts. Die maximale Menge kann vom Fachmann leicht ermittelt werden. Die Herstellung der Gemische kann in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten durch Handrührung oder mit Hilfe bekannter Mischaggregate, beispielsweise mittels Rührer, Knetter oder Walzen, erfolgen. Je nach Anwendung können den Gemischen die gebräuchlichen Zusätze beigegeben werden, wie beispielsweise Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verlaufmittel oder Plastifizierungsmittel.

Im weiteren bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate in Polyurethanen. Aufbaukomponenten für vernetzte Polyurethane sind



Polyisocyanate, Polyole und gegebenenfalls Polyamine, jeweils mit zwei oder mehreren der entsprechenden funktionellen Gruppen pro Molekül.

Sowohl aromatische als auch aliphatische sowie cycloaliphatische Polyisocyanate sind geeignete Bausteine für die Polyurethanchemie. Beispiele für häufig verwendete Polyisocyanate sind 2,4- und 2,6-Diisocyanatoluol (TDI) und deren Gemische, insbesondere das Gemisch aus 80 Gew.-% 2,4- und 20 Gew.-% 2,6-Isomer; 4,4'- sowie 2,4' und 2,2'-Methyldiphenylisocyanat (MDI) und deren Gemische und technische Formen, die gegebenenfalls neben den oben genannten einfachen Formen mit zwei aromatischen Kernen auch mehrkernige Formen enthalten können (Polymer-MDI); Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI); 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan und 1,1-Bis(3,5-diisocyanato-2-methyl)-1-phenylmethan; 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI) und 1-Isocyanato-3-(isocyanatomethyl)-3,5,5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IDPI). Derartige Grundtypen der Polyisocyanate können gegebenenfalls auch noch durch Di- oder Trimerisierung unter Bildung von entsprechenden Carbodiimiden, Uretdionen, Biureten oder Allophanaten modifiziert sein.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind die verschiedenen Methyldiphenylisocyanat, Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Als Polyole gelangen sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch oligomere und polymere Polyhydroxylverbindungen bei der Polyurethanherstellung zum Einsatz. Geeignete niedermolekulare Polyole sind zum Beispiel Glycole, Glycerin, Butandiol, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit; Pentite, wie Arabit, Adonit oder Xylit; Hexite, wie Sorbit, Mannit oder Dulcitol, die unterschiedlichsten Zuckerarten, zum Beispiel Saccharose, oder auch Zucker- und Stärkederivate. Oftmals werden auch niedermolekulare Umsetzungsprodukte von Polyhydroxylverbindungen, wie den genannten, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid als Polyurethankomponenten eingesetzt, ebenso wie die niedermolekularen Umsetzungsprodukte anderer Verbindungen, die zur Reaktion mit Ethylen- und/oder Propylenoxid fähige Gruppen in genügender Anzahl enthalten, zum Beispiel die entsprechenden Umsetzungsprodukte von Aminen, wie insbesondere Ammoniak, Ethylendiamin, 1,4-Diaminobenzol, 2,4-Diaminotoluol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol und/oder 1-Methyl-3,5-



diethyl-2,6-diaminobenzol. Weitere geeignete Polyamine sind in der EP-A-0 265 781 aufgeführt.

Als langkettige Polyolkomponenten sind hauptsächlich Polyesterpolyole, einschliesslich Polylactone, zum Beispiel Polycaprolactone, und Polyetherpolyole im Gebrauch.

Die Polyesterpolyole sind im allgemeinen lineare Hydroxylpolyester mit Molmassen von etwa 1000 bis 3000, bevorzugt bis 2000.

Geeignete Polyetherpolyole weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von etwa 300 bis 8000 auf und können beispielsweise durch Reaktion eines Starters mit Alkylenoxiden, zum Beispiel mit Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxiden oder Tetrahydrofuran erhalten werden (Polyalkylenglycole). Als Starter kommen dabei zum Beispiel Wasser, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyhydroxylverbindungen mit meist 2, 3 oder 4 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiole, Hexandiole, Octandiole, Dihydroxybenzole oder Bisphenole, z. B. Bisphenol A, Trimethylolpropan oder Glycerin, oder Amine (s. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980, Seiten 31-38 und Seiten 304, 305). Besonders bevorzugte Typen von Polyalkylenglycolen sind Polyetherpolyole auf Basis von Ethylenoxid und Polyetherpolyole auf Basis von Propylenoxid sowie entsprechende Ethylen-/Propylenoxidcopolymere, wobei es sich sowohl um statistische als auch um Blockcopolymere handeln kann. Das Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid kann bei diesen Copolymeren in weiten Grenzen variieren. So können zum Beispiel nur die endständigen Hydroxylgruppen der Polyetherpolyole mit Ethylenoxid umgesetzt sein (Endverkappung). Der Gehalt der Polyetherpolyole an Ethylenoxideinheiten kann z. B. aber auch Werte bis 75 oder 80 Gew.-% annehmen. Häufig wird es zweckmässig sein, wenn die Polyetherpolyole zumindest mit Ethylenoxid endverkappt sind. Sie weisen dann nämlich endständige primäre Hydroxylgruppen auf, die reaktiver sind als die von der Umsetzung mit Propylenoxid herrührenden sekundären Hydroxylgruppen. Hervorzuheben sind ausserdem Polytetrahydrofurane, die wie die oben schon angeführten Polyalkylenglycole ebenfalls kommerziell erhältlich sind (Handelsname z. B. POLYMEG®). Herstellung und Eigenschaften solcher Polytetrahydrofurane sind z. B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980, S. 297 - 299 näher beschrieben.

Auch Polyetherpolyole, die feste organische Füllstoffe in disperser Verteilung und chemisch teilweise an den Polyether gebunden enthalten, wie Polymerpolyole und Polyharnstoffpolyole, sind als Komponente von Polyurethanen geeignet. Bei Polymerpolyolen handelt es sich bekanntlich um Polymerdispersionen, die durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, insbesondere Acrylnitril, Styrol oder Gemische der beiden, in einem als Pfropfgrundlage dienenden Polyether hergestellt sind. Polyharnstoff-Polyole (PHD-Polyether) stellen eine Dispersion von Polyharnstoffen, die durch Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyaminen in Gegenwart von Polyetherpolyolen erhältlich ist, und wobei ebenfalls eine teilweise chemische Verknüpfung des Polyharnstoffmaterials mit den Polyetherpolyolen über die Hydroxylgruppen an den Polyetherketten stattfindet. Polyole, wie die in diesem Abschnitt genannten, sind z. B. in Becker/Braun "Kunststoffhandbuch", Bd. 7 (Polyurethane), 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München Wien (1983), S.76, 77 näher beschrieben.

Polyamine spielen ebenfalls eine wichtige Rolle als Komponenten zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere weil sie eine höhere Reaktivität zeigen als vergleichbare Polyole. Wie bei den Polyolen kommen sowohl niedrigmolekulare Polyamine, z. B. aliphatische oder aromatische Di- und Polyamine, als auch polymere Polyamine zum Einsatz, z. B. Poly(oxyalkylen)polyamine.

Geeignete Poly(oxyalkylen)polyamine, die beispielsweise gemäss der US-Patentschrift 3,267,050 aus Polyetherpolyolen erhältlich sind, weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 bis 4000 auf und sind auch kommerziell verfügbar, z. B. unter der Bezeichnung JEFFAMINE<sup>®</sup>, wie z. B. JEFFAMINE<sup>®</sup>D 2000, ein aminoterminiertes Polypropylenglycol der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_x-\text{NH}_2$ , worin x im Durchschnitt den Wert 33 hat, so dass ein Gesamtmolekulargewicht von ca. 2000 resultiert; JEFFAMINE<sup>®</sup>D 2001 mit folgender Formel  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_a-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_b-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_c-\text{NH}_2$ , wobei b im Durchschnitt etwa 40,5 und a+c etwa 2,5 beträgt; JEFFAMINE<sup>®</sup>BUD 2000, ein harnstoffterminierter Polypropylenether der Formel  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-\text{NH}(\text{CO})\text{NH}_2$ , worin n im Durchschnitt etwa 33 beträgt, so dass ein Molekulargewicht von etwa 2075 resultiert; oder JEFFAMINE<sup>®</sup>T 3000, ein glyceringestartetes Poly(oxypropylen)triamin mit einem Molekulargewicht bei etwa 3000.

Oftmals werden zur Herstellung von Polyurethanen Gemische aus einem oder mehreren Polyolen und/oder einem oder mehreren Polyaminen eingesetzt, wie beispielsweise in der EP-A-0 512 947, der EP-A-0 581 739 oder den in diesen Dokumenten zitierten Stand der Technik beschrieben.

Die Stoffzusammensetzungen zur Herstellung von Polyurethanen können ebenso wie die Epoxidharzzusammensetzungen, wenn erwünscht, noch weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie zum Beispiel Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmittel, Trennmittel, Flammenschutzmittel, Füllstoffe und Pigmente u.s.w.

Die erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate können sowohl zum Harz als auch zum Härter zugegeben werden. Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikate in Mengen von 0.5 - 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Matrix, das heisst auf das Gesamtgewicht von Harz und Härter beziehungsweise auf das Gesamtgewicht der duroplastischen oder thermoplastischen Matrix. Die Matrix kann wie erwähnt an sich bekannte Füllstoffe enthalten. Die Gesamtmenge an organophilem Schichtsilikat und Füllstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der Matrix, das heisst auf das Gesamtgewicht von Harz und Härter beziehungsweise auf das Gesamtgewicht der duroplastischen oder thermoplastischen Matrix beträgt vorzugsweise höchstens 70 Gewichtsprozent. Bevorzugte Füllstoffe, insbesondere für Epoxidsysteme und Polyurethane, sind beispielsweise Quarzmehl, Wollastonit und Kreide.

Die verformbaren Formmassen, welche die erfindungsgemässen Schichtsilikate und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, können mit üblichen Kunststoffverarbeitungsmethoden, wie Spritzguss oder Extrusion oder anderen Methoden der Formgebung zu gefertigten Formteilen, das heisst Verbundwerkstoffen, insbesondere Nanocomposite, verarbeitet werden. Epoxidharze können als Giessharze eingesetzt werden. Die beschriebenen organophilen Schichtsilikate sind auch in Beschichtungen, in Lacken oder Klebstoffen, als Flammenschutzmittel, Thixotropiemittel und/oder Verstärkungsmittel vielseitig verwendbar.

Mit den erfindungsgemässen organophilen Schichtsilikaten können zahlreiche giessbare und vernetzbare Zusammensetzungen hergestellt werden. Hierzu ist es möglich, die

organophilen Schichtsilikate mit einem Monomeren oder einem Gemisch solcher Monomere zu behandeln, wobei die Schichtsilikate durch das Eindringen dieser Monomere quellen. Nach erfolgter Quellung werden die Zusammensetzungen polymerisiert. Solche Monomere sind zum Beispiel Acrylat-Monomere, Methacrylat-Monomere, Caprolactam, Laurinlactam, Aminoundecansäure, Aminocaprinsäure oder Aminododecansäure. Die Harzkomponente oder die Härterkomponente eines Epoxidsystems oder die Komponenten eines Polyurethansystems können ebenfalls solche Monomere darstellen.

#### Beispiel 1

(Synthese des Melaminiumhydrochlorids und des damit organophil modifizierten Schichtsilikats)

60,53g Melamin werden in einem Becherglas in 4 Liter deionisiertem Wasser erhitzt und unter Rühren mit 48 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend werden zu dieser heißen Lösung unter Rühren 200 g des synthetischen Schichtsilikats Somasif ME 100 der Firma CO-OP-Chemicals, Japan, unter Rühren zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausflockt. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und mit insgesamt 12 Liter heißem deionisiertem Wasser gewaschen, so daß sich mit 0,1 N Silbernitratlösung kein Chlorid mehr nachweisen läßt. Das so modifizierte Schichtsilikat wird im Vakuum bei 80°C 72 Stunden getrocknet. Das Produkt wird im folgenden Somasif MLA genannt.

Der Beladungsgrad ergibt sich durch thermogravimetrische Untersuchungen zu 61 meq/100g. Somasif ME 100 besitzt eine Kationenaustauschkapazität von 70-80 meq/100g. Durch röntgenographische Untersuchungen (WAXS Röntgenweitwinkel-Aufnahmen) kann eine Aufweitung des Schichtabstandes des Schichtsilikates von 0,94 nm (unmodifiziertes Somasif ME 100) auf 1,2 nm (Somasif MLA) beobachtet werden.

#### Beispiel 2

(Synthese der mit Somasif MLA gefüllten Epoxidharz-Nanocomposite und Herstellung der Formkörper)

Zur Herstellung der Nanocomposite wird immer eine Mischung von Araldit CY225 (fluessiges, lösungsmittelfreies Bisphenol-A-Epoxidharz) und Härter HY925 (Anhydridhärter) im Gewichtsverhältnis von 100:80 verwendet. Diese Mischung wird mit



jeweils 2,5; 5; 7,5; 10; 20 und 30 Gew.-% des in Beispiel 1 hergestellten Füllstoffes Somasif MLA modifiziert. Im folgenden soll exemplarisch die Herstellung der Formkörper am Beispiel des 10 Gew.-%igen Nanocomposites ausgeführt werden:

In einer Blechdose werden 300g Araldit CY225 und 60g Somasif MLA in einem Planetenrührer bei 80°C/13mbar 1 Stunde gerührt und anschließend 240g Araldit HY925 zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird bei 80°C/13mbar bis zu einer Viskosität von ca. 20'000 mPas unter Rühren vorgeliert und anschließend zur Herstellung von Formkörpern in Stahlformen der Dimension 200x200x4 mm eingefüllt und bei 140°C 14 Stunden ausgehärtet. Durch die Einarbeitung in die Epoxidmatrix ergab sich eine erneute Aufweitung des Schichtabstandes des Dreischichtsilikates von 1,2nm (Somasif MLA) auf 1,5nm (WAXS Röntgenweit-winkelaufnahme).

Aus den gegossenen Formkörpern werden Prüfkörper gefräst, die nach ISO 527/95 einem Zugversuch sowie nach PM/258/90 einem Bend-Notch-Versuch unterzogen werden. Die daraus erhaltenen mechanischen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst und mit denen einer unmodifizierten Probe verglichen.

Tabelle 1

Probe	Gehalt an Somasif MLA	Modul (MPa)	Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	Bruchdehnung (%)	K <sub>1c</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )	G <sub>1c</sub> (J/m <sup>2</sup> )
CY225	0	3390	81	8,2	0,67	158
Somasif MLA/2,5	2,5	3310	68	2,8	0,92	232
Somasif MLA/5	5	3460	67	2,5	1,09	314
Somasif MLA/7,5	7,5	3580	66	2,3	1,10	311
Somasif MLA/10	10	3680	63	2,1	1,19	348
Somasif MLA/20	20	4660	60	1,6	1,24	302
Somasif MLA/30	30	6510	52	0,9	1,48	307

Es ist deutlich zu erkennen, daß durch die Einarbeitung des Füllstoffes Somasif MLA eine Verstärkung der Epoxidmatrix zu erreichen ist. Auch die Zähigkeit des sich ergebenden Materials erhöht sich schon durch geringe Modifizierung und erhöht sich weiterhin stark mit steigendem Füllstoffgehalt.



Beispiel 3

(Synthese des substituierten Melaminiumhydrochlorids und des damit organophil modifizierten Schichtsilikats)

224,93 g Irgacor L 190 werden in einem Becherglas in 4 Liter deionisiertem Wasser erhitzt und unter Rühren mit 48 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend wird zu dieser heißen Lösung unter Rühren 200 g des synthetischen Schichtsilikats Somasif ME 100 der Firma CO-OP-Chemicals, Japan, unter Rühren zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausflockt. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und mit insgesamt 12 Liter heißem deionisiertem Wasser gewaschen, so daß sich mit 0,1 N Silbernitratlösung kein Chlorid mehr nachweisen lässt. Das so modifizierte Schichtsilikat wird im Vakuum bei 80°C 72 Stunden lang getrocknet. Das Produkt wird im folgenden Somasif L 190 genannt.

Der Beladungsgrad ergibt sich durch thermogravimetrische Untersuchungen zu 63 meq/100g. Somasif ME 100 besitzt eine Kationenaustauschkapazität von 70-80 meq/100g. Durch röntgenographische Untersuchungen (WAXS Röntgenweit-winkelaufnahmen) kann eine Aufweitung des Schichtabstandes des Schichtsilikates von 0,94 nm (Somasif ME 100) auf 1,36 nm (Somasif L 190) beobachtet werden.

Beispiel 4

(Synthese der mit Somasif L 190 gefüllten Epoxidharz-Nanocomposite und Herstellung der Formkörper)

Zur Herstellung der Nanocomposite werden jeweils eine Mischung von Araldit CY225 (fluessiges, lösungsmittelfreies Bisphenol-A-Epoxidharz) und Haerter HY925 (Anhydridhärter) im Gewichtsverhältnis von 100:80 verwendet. Diese Mischung wird mit jeweils 2,5; 5; 7,5; 10; 20 und 30 Gew.-% des in Beispiel 3 hergestellten Füllstoffes Somasif L 190 modifiziert. Im folgenden soll exemplarisch die Herstellung der Formkörper am Beispiel des 10 Gew.-%igen Nanocomposites ausgeführt werden:

In einer Blechdose werden 300g Araldit CY225 und 60g Somasif L 190 in einem Planetenrührer bei 80°C/13mbar 1 Stunde gerührt und anschließend 240g Araldit HY925 zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird bei 80°C/13mbar bis zu einer Viskosität von ca. 20'000 mPas unter Rühren vorgeliert und anschließend zur Herstellung von Formkörpern in

Stahlformen der Dimension 200x200x4 mm eingefüllt und bei 140°C 14 Stunden ausgehärtet. Durch die Einarbeitung in die Epoxidmatrix ergibt sich eine erneute Aufweitung des Schichtabstandes des Dreischichtsilikates von 1,36nm (Somasif L 190) auf 1,5 nm. (WAXS Röntgenweit-winkelaufnahme)

Aus den gegossenen Formkörpern werden Prüfkörper gefräst, die dann nach ISO 527/95 einem Zugversuch sowie nach PM/258/90 einem Bend-Notch-Versuch unterzogen werden. Die daraus erhaltenen mechanischen Eigenschaften sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst und mit denen einer unmodifizierten Probe verglichen.

Tabelle 2

Probe	Gehalt an Somasif L 190	Modul (MPa)	Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	Bruchdehnung (%)	K <sub>1c</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )	G <sub>1c</sub> (J/m <sup>2</sup> )
CY225	0	3390	81	8,2	0,67	158
Somasif L 190/2,5	2,5	3210	65	2,6	0,87	211
Somasif L 190/5	5	3310	66	2,7	0,98	242
Somasif L 190/7,5	7,5	3370	57	2,0	1,09	299
Somasif L 190/10	10	3570	58	1,9	1,22	356
Somasif L 190/20	20	4230	50	1,3	1,19	282
Somasif L 190/30	30	5200	60	1,3	1,29	296

Es ist deutlich zu erkennen, daß durch die Einarbeitung des Füllstoffes Somasif L190 eine Verstärkung der Epoxidmatrix zu erreichen ist. Auch die Zähigkeit des sich ergebenden Materials erhöht sich schon durch geringe Modifizierung und erhöht sich weiterhin stark mit steigendem Füllstoffgehalt.

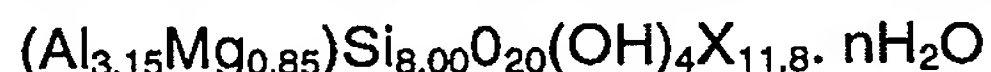
Patentansprüche

1. Organophile Schichtsilikate, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikats oder eines Gemisches solcher Silikate, mit einem Salz einer, gegebenenfalls quaternären, cyclischen Melaminverbindung oder einem Gemisch solcher Salze, hergestellt wurden.

2. Organophile Schichtsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für deren Herstellung natürliche oder synthetische Smectit-Tonminerale, Bentonit, Vermiculit und/oder Halloysit, vorzugsweise Montmorillonit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Hectorit, Sauconit und Stevensit, vorzugsweise Montmorillonit und/oder Hectorit verwendet wurden.

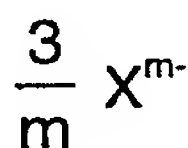
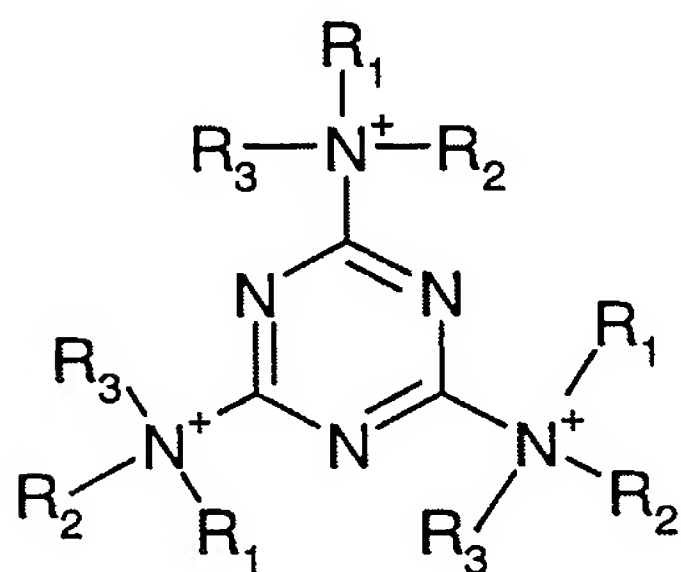
3. Organophile Schichtsilikate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Schichtabstand von etwa 0.7nm - 1.2nm (Nanometer) und eine Kationenaustauschkapazität im Bereich von 50-200 meq/100g aufweisen.

4. Organophile Schichtsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zu deren Herstellung ein Schichtsilikat der Formel:

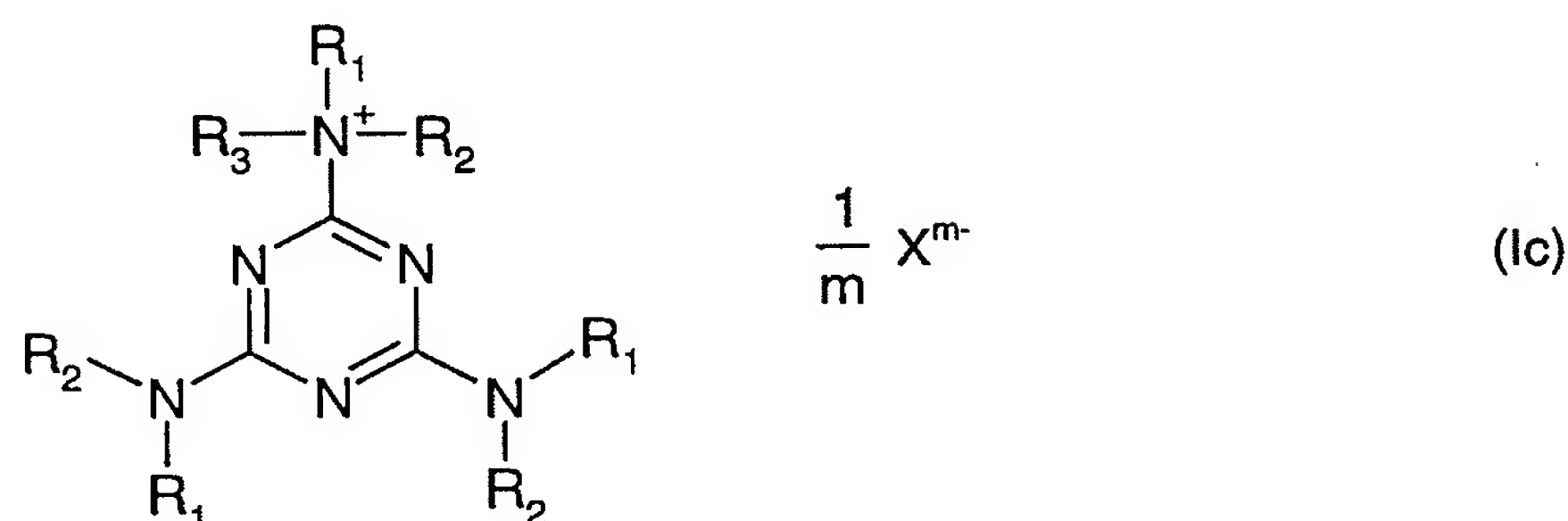
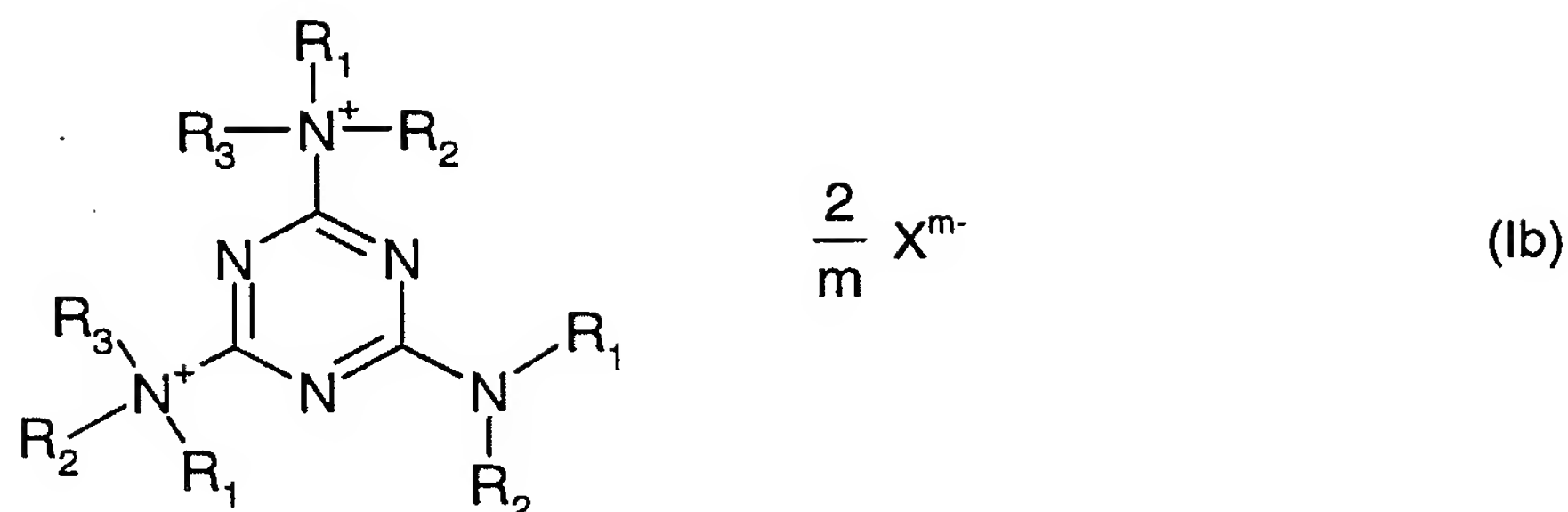


verwendet wurde, worin X ein austauschbares Kation, vorzugsweise Natrium oder Kalium, bedeutet und die angegebenen Hydroxylgruppen gegebenenfalls gegen Fluorionen ausgetauscht worden sind.

5. Organophile Schichtsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese unter Verwendung einer cyclischen Melaminverbindung der Formel (Ia), (Ib), (Ic):



(Ia)



oder einem Gemisch solcher Verbindungen hergestellt wurden, worin

$R_1$  einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1-20 C-Atomen, welcher eine oder mehrere ungesättigte Bindungen und/oder eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten kann;

$R_2$  Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1-20 C-Atomen, welcher eine oder mehrere ungesättigte Bindungen und/oder eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten und gegebenenfalls durch eine oder mehrere -NH-Gruppen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist;

$R_3$  Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1-8 C-Atomen, welcher eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann;

und

$X^{m-}$  gleiche oder verschiedene, beliebige Anionen der Ladung  $[m-]$ , wobei  $m$  vorzugsweise für 1 oder 2 steht, insbesondere:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3SO_4^-$ ,  $C_6H_5SO_4^-$ ,  $(HCOO)^-$ , oder  $(CH_3COO)^-$ , bedeuten.

6. Organophile Schichtsilikate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

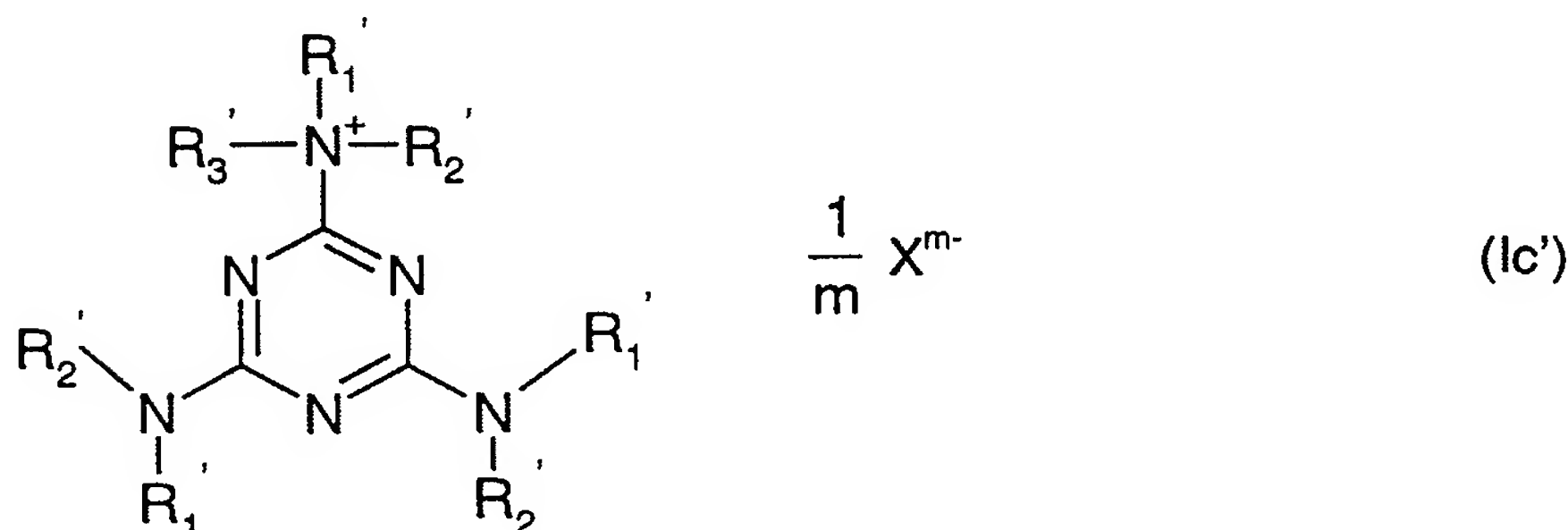
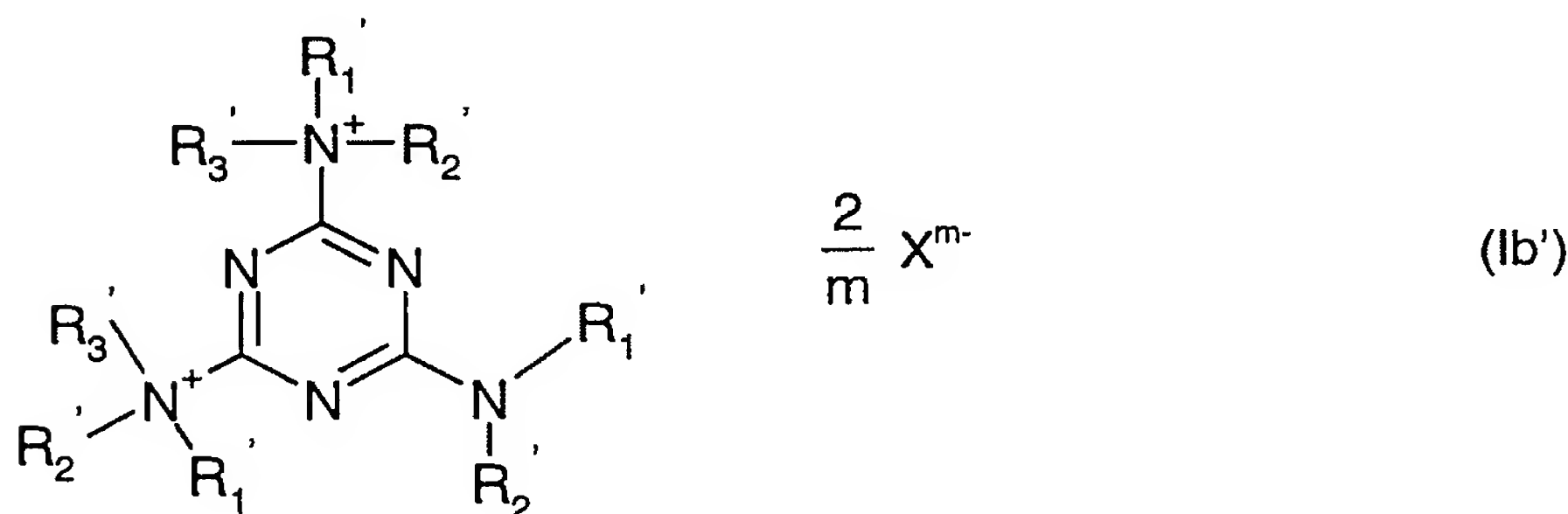
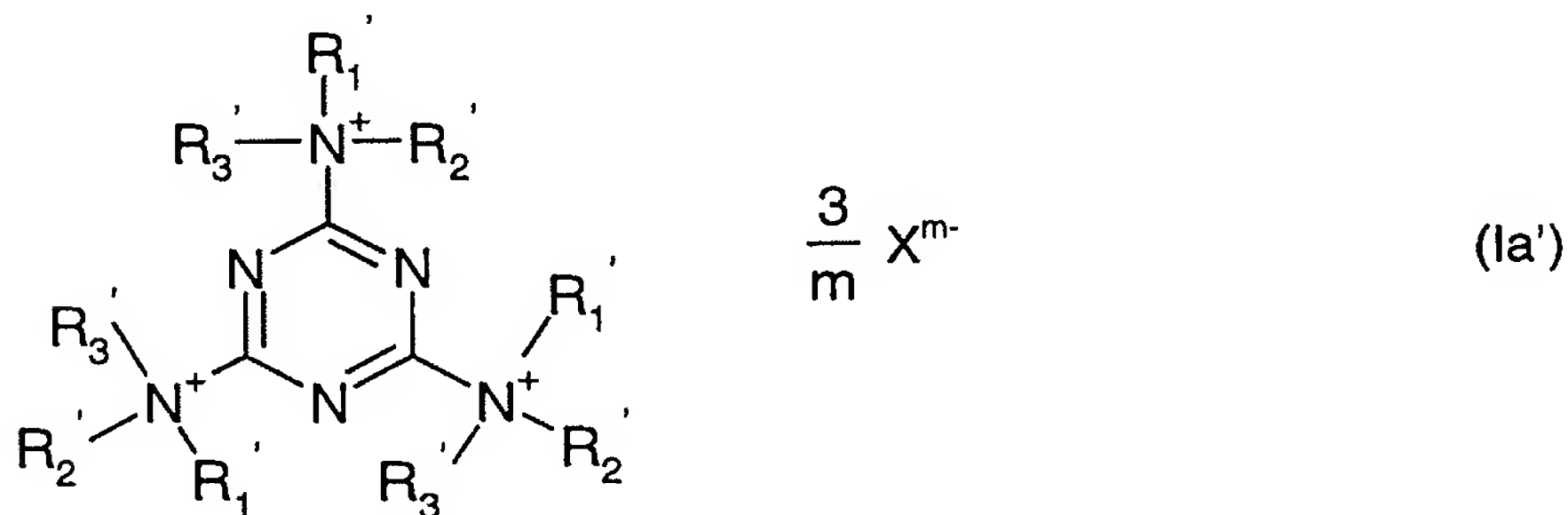
$R_1$  den Alkylrest einer gesättigten oder den Alkenylrest einer ungesättigten Fettsäure, Hydroxyfettsäure oder einer Aminocarbonsäure mit 8-20 C-Atomen, vorzugsweise mit 12-20 C-Atomen, vorzugsweise mit 14-18 C-Atomen, oder  $(C_2-C_8)$ Alkyl, welches gegebenenfalls mit einer Carboxylgruppe oder einer  $(C_1-C_3)$ Alkoxy-carbonylgruppe substituiert ist,

$R_2$  Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest mit 1-8 C-Atomen, welcher eine ungesättigte Bindung enthalten und mit einer Carboxylgruppe oder einer  $(C_1-C_{20})$ Alkoxycarbonylgruppe oder einer Cyclohexylcarbonylgruppe oder einer Phenylcarboxylgruppe substituiert sein kann, und gegebenenfalls durch -NH- oder durch Sauerstoff unterbrochen ist,

$R_3$  Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ Alkyl;

$X^{m-}$  gleiche oder verschiedene, beliebige Anionen der Ladung  $[m-]$ , wobei m vorzugsweise für 1 oder 2 steht, insbesondere:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3SO_4^-$ ,  $C_6H_5SO_4^-$ ,  $(HCOO)^-$ , oder  $(CH_3COO)^-$ , bedeuten.

7. Organophile Schichtsilikate nach Anspruch 5 der Formel n (Ia'), (Ib') oder (Ic'):



worin



$R_1'$  den Alkenylrest der 12-Hydroxyölsäure oder den Alkylrest der Aminocaprinsäure (3-Aminopropiononsäure) sowie der 12-Aminododecansäure,

$R_2'$  Wasserstoff, oder einen aliphatischen Rest mit 1-4 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mit einer ( $C_1$ - $C_{20}$ )Alkoxy-carbonylgruppe substituiert ist;

$R_3'$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

und

$X^m$  gleiche oder verschiedene, beliebige Anionen der Ladung  $[m-]$ , wobei  $m$  vorzugsweise für 1 oder 2 steht, vorzugsweise:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3SO_4^-$ ,  $C_6H_5SO_4^-$ ,  $(HCOO)^-$ , oder  $(CH_3COO)^-$ , bedeuten.

8. Thermoplastische Polymere, welche ein organophiles Schichtsilikat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Mischung solcher Schichtsilikate enthalten.

9. Duroplastische Polymersysteme, vorzugsweise Epoxidharzsysteme, welche ein organophiles Schichtsilikat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Mischung solcher Schichtsilikate enthalten.

10. Epoxidharzsysteme nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese (a) ein Epoxidharz mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und (b) mindestens einen Härter enthalten.

11. Epoxidharzsysteme nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen flüssigen oder viskosen Polyglycidylether oder Polyglycidylester oder ein Gemisch solcher Verbindungen, vorzugsweise einen flüssigen oder viskosen Bisphenoldiglycidylether enthalten.

12. Epoxidharzsysteme nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Härter enthalten, welcher vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der Amine, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Phenole oder einen katalytischen Härter enthalten, vorzugsweise ein Imidazol.

13. Polyurethane, welche ein organophiles Schichtsilikat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Mischung solcher Schichtsilikate enthalten.

14. Polyurethane nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass diese vernetzte Polyurethane darstellen und als Aufbaukomponenten Polyisocyanate, Polyole und gegebenenfalls Polyamine, jeweils mit zwei oder mehreren der entsprechenden funktionellen Gruppen pro Molekül, enthalten.
15. Kautschuke, welche ein organophiles Schichtsilikat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Mischung solcher Schichtsilikate enthalten.
16. Polymersysteme nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass diese Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verlaufmittel und/oder Plastifizierungsmittel enthalten.
17. Polymersysteme nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese die organophilen Schichtsilikate in Mengen von 0.5 - 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Matrix, enthalten.
18. Polymersysteme nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an organophilem Schichtsilikat und Füllstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der Matrix, bis zu 70 Gewichtsprozent beträgt.
19. Polymersysteme nach einem der Ansprüche 8 bis 18, vorzugsweise Epoxidharzsysteme und Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Füllstoffe Quarzmehl, Wollastonit und/oder Kreide enthalten.
20. Organophile Schichtsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit einem polymerisierbaren Monomeren oder einem Gemisch solcher Monomeren behandelt wurden, wobei diese Monomere vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der Acrylat-Monomere, Methacrylat-Monomere, Caprolactam, Laurinlactam, Aminoundecansäure, Aminocaprinsäure und Aminododecansäure.
21. Verformbaren Formmassen und gefertigte Formteile in Form von Verbundwerkstoffen, insbesondere in Form von Nano-Verbundwerkstoffen, welche ein Schichtsilikat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder ein Gemisch solcher Schichtsilikate, enthalten.

22. Verwendung der verformbaren Formmassen nach Anspruch 21 für die Herstellung von Lacken, Klebstoffen, Giessharzen, Beschichtungen, Flammenschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Verstärkungsmittel.

23. Lacke, Klebstoffe, Giessharze, Beschichtungen, Flammenschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Verstärkungsmittel, welche ein organophiles Schichtsilikat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthalten.

24. Verwendung der Amidinverbindungen der Formel (I) nach Anspruch 5 zur Herstellung von organophilen Schichtsilikaten.

25. Verwendung der organophilen Schichtsilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in verformbaren Formmassen und in gefertigten Formteilen bzw. Verbundwerkstoffen, vorzugsweise in der Herstellung von Nano-Verbundwerkstoffen.